

## WEST

Generate Collection

Print

L22: Entry 155 of 171

File: DWPI

Oct 9, 1990

DERWENT-ACC-NO: 1990-346379

DERWENT-WEEK: 199046

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical disc for information recording by laser - substrate is activated and inorganic dielectric film is formed

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
HITACHI LTD	HITA
HITACHI MAXELL KK	HITM

PRIORITY-DATA: 1989JP-0070682 (March 24, 1989)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 02252150 A	October 9, 1990		000	

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 02252150A	March 24, 1989	1989JP-0070682	

INT-CL (IPC): G11B 11/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02252150A

## BASIC-ABSTRACT:

An information recording film and a protective film and/or a reflecting film are provided through a bed layer on a transparent plastic substrate. Information recording, reproducing, and erasing are done, using laser beams. The optical disc is produced through (a) activation treatment to the substrate surface; (b) an internal stress-free inorganic dielectric film or an inorganic dielectric film having an internal stress of up to  $10^{power8}$  dyns/cm<sup>2</sup> is formed, using physical evapn. technique. The result forms the bed layer; (c) the information recording film and the protective film and/or the reflecting film are laminated on the bed layer.

The plastic substrate comprises polycarbonate resin, polyolefin resin polyether resin, polysulphone resin, acrylic resin, or their deriv. The inorganic dielectric film comprises ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based stabilised zirconia.

USE/ADVANTAGE - The method produces an internal stress-free stable zirconia film on the substrate. The information recording medium layer is not sepd. from the substrate. The optical disc has no decrease in characteristics such as recording. The result allows the use of various plastic substrates.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/12

TITLE-TERMS: OPTICAL DISC INFORMATION RECORD LASER SUBSTRATE ACTIVATE INORGANIC DIELECTRIC FILM FORMING

DERWENT-CLASS: A89 G06 L03 T03 W04

CPI-CODES: A11-C04B2; A12-L03C; G06-A08; G06-C06; G06-D07; G06-F04; L03-G04B;

## WEST

 Generate Collection  Print

L22: Entry 109 of 171

File: JPAB

Oct 9, 1990

PUB-NO: JP402252150A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02252150 A

TITLE: OPTICAL DISK AND PRODUCTION THEREOF

PUBN-DATE: October 9, 1990

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KIRINO, FUMIYOSHI	
NIIHARA, TOSHIO	
OKAMINE, SHIGENORI	
OTA, NORIO	

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI LTD	
HITACHI MAXELL LTD	

APPL-NO: JP01070682

APPL-DATE: March 24, 1989

US-CL-CURRENT: 369/283

INT-CL (IPC): G11B 11/10

## ABSTRACT:

PURPOSE: To produce the optical disk which nearly completely prevent the peeling of an information recording medium from a substrate for the optical disk by providing an inorg. dielectric film which is free from internal stresses, etc., as an underlaying layer on a plastic substrate.

CONSTITUTION: The underlaying layer 2 consisting of the inorg. dielectric material, such as stabilized zirconia film [(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub>], is formed by a sputtering method on the plastic substrate 1. This underlaying layer is free from the internal stresses or the internal stresses thereof is confined to  $\leq 108$  dyn/cm<sup>2</sup>. A Tb<sub>24</sub>Fe<sub>61</sub>Co<sub>12</sub>Nb film is formed as the information recording film 3 on this underlaying layer 2 by the sputtering method. Further, an Si nitride film 4 is formed on the information recording film 3 to a prescribed film thickness by the sputtering method. Finally, a metallic protective film 5 consisting of an Al-Ti film is formed thereon by the sputtering method. The peeling of the information recording medium from the substrate 1 is nearly completely prevented in this way.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&amp;Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-252150

⑬ Int. Cl. 5  
G 11 B 11/10識別記号 庁内整理番号  
A 7426-5D

⑭ 公開 平成2年(1990)10月9日

審査請求 未請求 請求項の数 17 (全15頁)

⑮ 発明の名称 光ディスクおよびその製造方法

⑯ 特 願 平1-70682  
⑰ 出 願 平1(1989)3月24日

⑮ 発明者 桐野 文良 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑮ 発明者 新原 敏夫 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑮ 発明者 岡峯 成範 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑮ 発明者 太田 憲雄 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑯ 出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑯ 出願人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

⑯ 代理人 弁理士 中村 純之助

## 明細書

## 1. 発明の名称

光ディスクおよびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 透明なプラスチック製の基板上に、下地層を介して情報記録膜を形成し、さらに保護膜または反射膜もしくはその両方を設けて光記録媒体を構成し、レーザ光を用いて情報の記録、再生もしくは消去を行う光ディスクにおいて、上記プラスチック製の基板上に、下地層として内部応力を有しない無機質誘電体膜もしくは内部応力が $10^6$  dyn/cm<sup>2</sup>以下の無機質誘電体膜を設けたことを特徴とする光ディスク。

2. 透明なプラスチック製の基板上に、下地層を介して情報記録膜を形成し、さらに保護膜または反射膜もしくはその両方を設けて光記録媒体を構成し、レーザ光を用いて情報の記録、再生もしくは消去を行う光ディスクにおいて、上記プラスチック製の基板上に、下地層として内部

応力を有しないか、もしくは内部応力が $10^6$  dyn/cm<sup>2</sup>以下の $ZrO_3-Y_2O_3$ 系の安定化ジルコニアを主成分とする無機質誘電体膜を設けたことを特徴とする光ディスク。

3. 特許請求の範囲第1項または第2項記載の光ディスクにおいて、無機質誘電体膜を構成する安定化ジルコニアの組成が、ジルコニアに対して化学的に安定化作用のあるイットリアおよびマグネシアのうちのいずれか一方、もしくは両方を、原子%で2%以上、20%以下の範囲に含有することを特徴とする光ディスク。

4. 特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の光ディスクにおいて、下地層を構成する無機質誘電体膜の屈折率が、プラスチック製の基板の屈折率に対して少なくとも0.4以上離れ、かつ光吸収率が小さい無機質誘電体膜であることを特徴とする光ディスク。

5. 透明なプラスチック製の基板上に、下地層を介して情報記録膜を形成し、さらに保護膜または反射膜もしくはその両方を設けて光記録媒体

を構成し、レーザ光を用いて情報の記録、再生もしくは消去を行う光ディスクにおいて、上記プラスチック製の基板上に、下地層として内部応力を有しない無機質誘電体の薄膜層もしくは内部応力が $10^8$  dyn/cm<sup>2</sup>以下の無機質誘電体の薄膜層を形成し、さらに上記無機質誘電体の薄膜層の上に、所定の無機化合物よりなる誘電体膜を設定の膜厚に設けた二層構造の下地層を有することを特徴とする光ディスク。

6. 特許請求の範囲第5項記載の光ディスクにおいて、無機質誘電体の薄膜層が、安定化ジルコニアを主成分とする薄膜からなり、その膜厚が20~200Åの範囲であって、上記無機質誘電体の薄膜層の上に積層する無機化合物からなる誘電体膜が、酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、酸化タンタル、硫化亜鉛、サイアロン(SiAlON)のうちより選択される少なくとも1種の無機化合物よりなる誘電体膜であることを特徴とする光ディスク。

7. 特許請求の範囲第5項または第6項記載の光

ディスクにおいて、無機質誘電体の薄膜層の屈折率と、その上に積層される無機化合物よりなる誘電体膜の屈折率とがほぼ等しくなるように構成したことを特徴とする光ディスク。

8. 特許請求の範囲第1項ないし第7項のいずれか1項記載の光ディスクにおいて、プラスチック製の基板は、ポリカーボネート系樹脂材料、ポリオレフィン系樹脂材料、ポリエーテル系樹脂材料、ポリスルホン系樹脂材料、アクリル系樹脂材料またはその誘導体よりなる樹脂材料のうちより選択される少なくとも1種の樹脂材料からなることを特徴とする光ディスク。

9. 透明なプラスチック製の基板上に、下地層を介して情報記録膜、および保護膜または反射膜もしくはその両方を有し、レーザ光を用いて情報の記録、再生もしくは消去を行う光ディスクの製造方法において、上記プラスチック製の基板表面を活性化処理した後、物理蒸着法によって、内部応力を有しない無機質誘電体膜もしくは内部応力が $10^8$  dyn/cm<sup>2</sup>以下の無機質誘電体膜

- 3 -

からなる下地層を形成し、該下地層の上に、情報記録膜、および保護膜または反射膜もしくはその両方を積層して光記録媒体を構成することを特徴とする光ディスクの製造方法。

10. 特許請求の範囲第9項記載の光ディスクの製造方法において、物理蒸着法によって形成される無機質誘電体膜は、安定化ジルコニアを主成分とする誘電体膜であることを特徴とする光ディスクの製造方法。

11. 透明なプラスチック製の基板上に、下地層を介して情報記録膜、および保護膜または反射膜もしくはその両方を有し、レーザ光を用いて情報の記録、再生もしくは消去を行う光ディスクの製造方法において、上記プラスチック製の基板表面を活性化処理した後、物理蒸着法によって、内部応力を有しない無機質誘電体の薄膜層もしくは内部応力が $10^8$  dyn/cm<sup>2</sup>以下の無機質誘電体の薄膜層を形成し、さらに上記薄膜層の上に、無機化合物よりなる誘電体膜を積層して二層構造の下地層を形成し、該二層構造の下地層

- 4 -

の上に、情報記録膜、および保護膜または反射膜もしくはその両方を積層して光記録媒体を構成することを特徴とする光ディスクの製造方法。

12. 特許請求の範囲第11項記載の光ディスクの製造方法において、物理蒸着法によって形成される無機質誘電体の薄膜層は、安定化ジルコニアを主成分とする誘電体薄膜となし、上記薄膜層の上に積層させる無機化合物からなる誘電体膜は、酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、酸化タンタル、硫化亜鉛、サイアロン(SiAlON)のうちより選択される少なくとも1種の無機化合物よりなる誘電体膜とすることを特徴とする光ディスクの製造方法。

13. 特許請求の範囲第9項、第10項、第11項または第12項記載の光ディスクの製造方法において、基板表面の活性化処理が、プラズマエッティング処理によることを特徴とする光ディスクの製造方法。

14. 特許請求の範囲第9項、第10項、第11項、第12項または第13項記載の光ディスクの製造方法

において、無機質誘電体膜の形成もしくは無機化合物よりなる誘電体膜の形成は、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、イオンミキシング法のうちより選択される少なくとも1種の成膜手段によることを特徴とする光ディスクの製造方法。

15. 特許請求の範囲第9項、第10項、第11項、第12項、第13項または第14項記載の光ディスクの製造方法において、プラスチック製の基板上に、安定化ジルコニアを主成分とする誘電体膜を形成する場合に、上記基板の温度を、プラスチックの軟化温度以下の温度に加熱して成膜することを特徴とする光ディスクの製造方法。

16. 特許請求の範囲第9項、第10項、第11項、第12項、第13項、第14項または第15項記載の光ディスクの製造方法において、プラスチック製の基板上に、下地層である安定化ジルコニアを主成分とする無機質誘電体膜を形成する場合に、上記安定化ジルコニアの下地層の形成と同時に、上記基板表面をイオンミリングしながら成膜す

ることを特徴とする光ディスクの製造方法。

17. 特許請求の範囲第9項、第10項、第11項、第12項、第13項、第14項、第15項または第16項記載の光ディスクの製造方法において、プラスチック製の基板上に安定化ジルコニアを主成分とする下地層を形成する場合に、窒素を含む雰囲気中で成膜することを特徴とする光ディスクの製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明はレーザ光を用いて記録、再生、あるいは消去を行う光記録媒体において、光ディスク用基板として生産性に優れ、かつ経済性に富む樹脂基板を用いた安価で信頼性の高い光ディスクおよびその製造方法に関する。

#### 〔従来の技術〕

近年、高度情報化社会の進展により高密度・大容量を有するファイルメモリとして光メモリが注目されており、中でも光磁気記録は最も実用化に近い段階にあるといわれている。これら光ディス

- 7 -

ク用基板として、ガラス円板上にホトポリマー法(2P法)により窓内溝を形成した、いわゆるガラス/2P基板、あるいはガラス円板上に直接窓内溝を形成した光ディスク用基板等が主に用いられており、この上に記録媒体層が構成されている。ところで、光記録、中でもとりわけ光磁気記録においては、光磁気記録媒体の種々の性能、特に記録消去の感度、再生出力、欠陥レートあるいはエラーレート等は充分に実用的レベルにある。そして、次の段階として、光ディスクの低価格化の問題がとりあげられている。現在、光ディスク価格の大半を占めているのは光ディスク用基板であり、上述のガラス系の光ディスク用基板では量産性、経済性共に問題があった。これに対して、射出成型法によって製造されるプラスチック製の基板は、低価格で、かつ量産性に富んでいる。しかしながら、射出成型により作製した光ディスク用基板上に記録媒体層を形成させると、記録膜と基板との密着性が悪く、長期間使用すると記録膜などの膜が剥離する等の問題があった。なお、記録媒体層

- 8 -

の密着性の問題を解決するための手段については、特開昭62-241154号公報、特開昭62-114141号公報などにおいて提案されている。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

上述した従来技術において、プラスチック製の光ディスク用基板上に、下地層として、例えば誘電体膜などを積層する場合、プロセス条件を制御することにより記録膜などの接着性の向上がはからることはよく知られているが、光ディスクの生産性の容易さ、量産性、さらには信頼性の向上といった点に関しては十分な配慮がなされておらず、特に低価格で生産性の良い光ディスクの製造方法あるいは製造条件などについては確立されていなかった。例えば、膜形成方法として、スパッタリング法ではなく真空蒸着法を導入したり、スパッタリングプロセスにおいては雰囲気ガスの種類やスパッタリング時の圧力、あるいは投入R.F.電力等を制御するなどの手法により、プラスチック製の基板への密着性を向上させることが試みられているが量産性に劣るという問題があった。

- 9 -

-365-

- 10 -

本発明の目的は、光ディスクの量産性を低下させることなく、簡易な手法で膜形成が行なえ、かつ密着性の良い誘電体材料を情報記録膜の下地層とすると共に、密着性に優れた光ディスク構造となし、高性能で信頼性が高く、かつ安価な光ディスクおよびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

レーザ光により記録、再生あるいは消去を行う光ディスクにおいて、従来から記録-再生特性、記録や消去感度、さらに信頼性といった点に関する検討は十分に行われてきているが、残された課題の一つに光ディスクの量産化および低価格化の問題がある。現在、光ディスクに用いられている材料の中で、最も価格的に高いのは基板材料で、通常用いられているものはガラス円板上にホトボリマ法(2P法)により凹凸の案内溝やピットを形成した、いわゆるガラス/2P基板や、ガラス円板上に直接凹凸の案内溝を形成した基板などが挙げられる。これら、ガラスを主体とした基板は機械的特性には優れているが、破損する場合がある

ったり、著しく価格が高く、しかも基板の生産性が低いなどの欠点があった。これらの問題を解決するために、ポリカーボネート樹脂に代表される射出成型法により作製される樹脂基板が注目されている。しかしながら、これらの樹脂基板上に光記録媒体層を成膜すると、樹脂基板と光記録媒体との密着性が悪いために、使用中に記録媒体層が剥れてしまい信頼性が確保できないという問題があった。これを解決する手法が幾つか提案されているが、これらの手法ではプロセスが複雑になり量産性および経済性が共に低下してしまった。樹脂基板を用いるメリットが喪失されてしまう結果になった。そこで、本発明の目的とするところは、光ディスクの諸特性を低下させずに、記録媒体層と基板との密着性を向上させて、量産性および経済性を確保するところにある。この目的を達成するため、プラスチック基板上に記録媒体層を形成する際に、基板と接する下地層を形成し、該下地層のストレスをフリーとすることにより基板との接着性を向上させることができる。具体的には、

- 11 -

その材料として安定化ジルコニアを用いることにより実現される。なお、下地層としてはジルコニアのみで基板との密着性はかなり改善されるが、ジルコニア単体では化学的安定性に欠け、かつ離離の離離が存在するので、これと光記録膜とが反応して、光ディスクの性能が低下するといった問題が生じる。これを解決するために、ジルコニアに安定化剤としてイットリアもしくはマグネシアを2~20at%添加すると効果的であることが分かった。イットリアの添加不足(2at%未満)ではジルコニアの安定化には効果がみられず、また添加量が多くなり過ぎる(20at%を超える量)と密着性および屈折率が小さくなり、下地層としての光学的特性が失われるなどの逆効果が生じるので好ましくない。このことから、ジルコニア中へのイットリアの添加量は、2~20at%の範囲が好ましい。また、この安定化ジルコニア膜の屈折率は、光ディスク用基板の屈折率との差が0.4以上あることが望ましい。これは、光ディスク基板表面の凹凸の案内溝を、光学的に検出するために必要で、

- 12 -

上記の屈折率の差が小さいと、案内溝が埋まったように見え、情報の正確な位置決めができなくなるので、下地層の屈折率は重要なパラメータとなる。また、形成した下地層である安定化ジルコニア膜の光の吸収率が大きいと、光の利用率が悪くなり、光ディスクの性能が低下してしまう。すなわち、カーラー(Kerr)回転角( $\theta_s$ )は大きくならないで反射率(R)のみが小さくなり、光ディスクの性能指數 $\sqrt{R} \cdot \theta_s$ は低下することになる。ところで、安定化ジルコニアが他の無機化合物の誘電体に比べて、基板との接着性が良い原因の一つには、内部応力が著しく小さく、ストレスフリーに近い下地層を形成できるところにある。そして、さらに接着力を向上させる手段として、基板表面の活性化度合を上げるために基板表面の状態を改良し、さらに効果的には基板表面をプラズマエッチングしたり、基板を樹脂基板の軟化点以下の温度に加熱した状態で安定化ジルコニア膜を形成させたりする方法がより有効である。また、プラスチック製の基板上に安定化ジルコニア膜を形成さ

せる場合に、通常のスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法の他に、イオンミキシング法によって、安定化ジルコニア膜と基板との間に、安定化ジルコニア膜と基板材料よりなる混合層を設けることにより、基板と安定化ジルコニア膜との接着力をいっそう増大させることができ。また、安定化ジルコニア膜の形成と同時に、基板表面をミリングガスによりイオンミリングを行っても、成膜速度はやや低下するが接着力を向上できることが分った。これらの手法は、単独で用いる以外に、接着性向上効果をいっそう高めるために組合せて用いても良い。

この他、安定化ジルコニア膜の接着性と、シリコンあるいはアルミニウムの窒化物や酸化ケイ素、酸化タンタル、硫化亜鉛、サイアロン

(SiAlON)などの無機化合物よりなる誘電膜の良好な光学特性の両方を生かすために、プラスチック製の基板上に、安定化ジルコニア層が基板表面をほぼ覆う程度の薄い膜厚に形成し、その上に上記の無機化合物の誘電体膜を形成させて

もよい。この場合、有効な安定化ジルコニア層の膜厚は20~200Åの間が好ましい。さらに、安定化ジルコニア層の形成には、上記プラスチック基板の表面改質、特にその表面にプラズマエッチングを施すことにより、さらに接着性と光学特性向上の効果を高めることができる。その際に、安定化ジルコニアの屈折率と、その上に形成させる酸化ケイ素、窒化ケイ素あるいは窒化アルミニウム、酸化タンタル、硫化亜鉛、サイアロン (SiAlON)等の無機誘電体材料の屈折率とをほぼ等しくすることが重要で、屈折率の差による層界面からの反射光が小さくなり、カー (Kerr) エンハンスメント効果が増大し、光ディスクの性能を向上させることができる。

このように、プラスチック製の基板上に無機化合物よりなる誘電体膜を形成させる場合には、膜の内部応力を $10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 以下、さらにはストレスフリーとすることが重要で、大半の無機誘電体材料はその内部応力が $5 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2 \sim 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ と大きく、これはスパッタ条件を選択しても、

- 15 -

- 16 -

その値はせいぜい $1/2$ 程度に減少するのみで、ストレスフリーの誘電体膜は得られなかった。ところが、安定化ジルコニア膜のストレスは、ほぼゼロであり、これが安定化ジルコニアの密着性が高い第1の原因であると考えられる。この他、ジルコニア中の炭素がプラスチック製の基板中の炭素と弱い化学結合を形成することも密着性向上の一つの要因となっている。この効果は、安定化ジルコニア膜の形成を、窒素含有雰囲気中で行うと、通常の不活性ガス雰囲気中で成膜した場合と比べて接着強度が高くなることからも分かる。すなわち、この場合安定化ジルコニア膜中の窒素とプラスチック基板中の炭素との間に弱い化学結合が生じるものと思われる。

以上述べた本発明の効果は、プラスチック製の基板上に誘電体膜を形成させるのに有効で、特に量産性および低価格化が要求される光ディスクの分野においてその効果が高い。本発明は、光ディスク用のプラスチック製の基板全般に適用できるが、特にポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィ

ン系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、あるいはアクリル系およびその誘導体となる樹脂基板上に形成させる場合に有効である。そして、これらのプラスチック製の基板上に安定化ジルコニア膜 ( $n$  (屈折率) = 2.05,  $t$  (厚さ) = 850Å)、垂直磁化膜 (TbFeCoNb膜,  $t$  = 300Å,  $T_c$  (キュリー温度) = 200°C,  $T_{co}$  (補償温度) = 80°C,  $\theta_c$  (カー回転角) = 0.34°,  $H_c$  (保磁力) = 12kOe)、窒化シリコン膜 ( $n$  = 2.15,  $t$  = 200Å)、そしてAl-Ti金属保護膜 ( $t$  = 500Å) あるいは、プラスチック基板上に形成させる第1層目の膜として安定化ジルコニア下地層 ( $n$  = 2.05,  $t$  = 100Å)、第2層目の膜として窒化シリコン層 ( $n$  = 2.05,  $t$  = 750Å) の二層とした場合においても、光ディスクの特性、例えば  $C/N = 50 \text{ dB}$  (ディスク位置  $\phi = 30 \text{ mm}$ , 周期 1.5T, 記録周波数 4.9MHz) と従来技術との相違はほとんど無かった。そして、60°C~95%RH中に1000時間放置しても、剥離などは全く発生せず、かつ曲げ試験や引張り試験においても、

十分な強度が得られており、信頼性の高い光ディスクを作製することができた。比較のために、安定化ジルコニア層を設けず、窒化シリコン／垂直磁化膜／窒化シリコン／金属反射膜の4層からなる光ディスクでは、60°C - 95% RH中に400時間放置しただけで、記録媒体層が剥離し、曲げ試験においても、筋状の剥離が生じ、引張り試験においても、安定化ジルコニアを用いたものでは4 kg/cm<sup>2</sup>の力で剥離が生じたのに対し、比較例の光ディスクでは、1.3 kg/cm<sup>2</sup>の小さな力で剥離が生じ、本発明の光ディスクにおいては著しく密着性が向上していることを示している。

なお、本発明の光記録媒体は、光磁気記録媒体に限らず、相転移を利用した方式、穴あけタイプの方式の光記録媒体などの種類に制約されず、本発明は有効に適用することができる。

#### 〔作用〕

安定化ジルコニア膜は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理蒸着法のいずれの薄膜形成法を用いた場合においても、

膜の内部応力はほとんど存在せず、ストレスフリーであり、かつ化学的にも基板とその上に形成した膜との間に弱い化学結合が生じていることにより、基板とその表面に形成した膜との間の接着性が向上する。安定化ジルコニア膜自身を光学効果膜あるいは保護膜として用いても良いが、20~200 Å程度の厚さの下地層として形成し、その上に光学的特性に優れた窒化シリコン膜や窒化アルミニウム膜あるいは酸化シリコン膜などを形成しても、記録媒体層の接着性を向上させることができる。これは、下地層が内部応力の干渉層として作用するので接着性が著しく改善されることになる。

#### 〔実施例〕

以下に本発明の一実施例を挙げ、図面を参照しながら、さらに詳細に説明する。

#### 〔実施例 1〕

光ディスクの作製に先立ち、まず安定化ジルコニア膜の内部応力のスパッタリング条件依存性について調べた。厚さ0.25 μmの両面を鏡面研磨した

- 19 -

シリコンウェハ上に、スパッタリング法により、安定化ジルコニア膜 [(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub>] を形成し、膜形成前後でのニュートリングの干渉線の変化から内部応力を求めた。なお、成膜の条件は、以下に示すとおりで、安定化ジルコニア膜の厚さは 1000 Åとした。

放電ガス : Ar (純度99.999%)

圧 力 : 3 × 10<sup>-3</sup> ~ 3 × 10<sup>-2</sup> Torr

投入 R F 電力密度 : 4.5 W/cm<sup>2</sup>

なお、スパッタ時の圧力を種々変えて形成した膜の内部応力  $\sigma$  (N/cm<sup>2</sup>) と放電ガス圧力 (Torr) の関係を第2図に示す。図において、圧力を  $3 \times 10^{-3}$  Torr から  $3 \times 10^{-2}$  Torr まで変えたが、その圧力に依存せず内部応力の変化はほとんど見られず一定で、ほぼストレスフリーであった。

次に、上記の安定化ジルコニア膜を下地層として光ディスクを作製した。その光ディスクの断面構造を第1図に示す。

図に示すごとく、まずポリカーボネートによる基板1上に、スパッタリング法により安定化ジ

- 20 -

ルコニア膜2 (n = 2.05) を850 Åの厚さに形成した。スパッタ条件は、放電ガス圧力を  $1 \times 10^{-2}$  Torr とした以外、上記の内部応力測定のために形成した安定化ジルコニア膜と同一とした。そして、引き続き、情報記録膜3として、Tb<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>膜をスパッタリング法により形成した。成膜条件は、放電ガス圧力を  $5 \times 10^{-2}$  Torr とした以外、上記安定化ジルコニア膜2形成時と同様にし、その膜厚を300 Åとした。続いて、窒化シリコン膜4をスパッタリング法にて形成した。成膜条件は以下に示すとおりで、膜厚は200 Å、屈折率n = 2.20であった。

ターゲット: Si

放電ガス : Ar/N<sub>2</sub> (=80/10) 混合ガス

ガス圧力 :  $2 \times 10^{-2}$  Torr

投入 R F 電力 : 4.2 W/cm<sup>2</sup>

そして最後に、Al-Ti膜よりなる金属保護膜5をスパッタリング法により形成した。その時のスパッタ条件は、ターゲットにAl-Ti合金 (Al<sub>0.9</sub>-Ti<sub>0.1</sub>)、放電ガスにAr (純度99.999%)

をそれぞれ使用し、放電ガス圧力  $1 \times 10^{-3}$  Torr、投入RF電力4.2W/cm<sup>2</sup>にて、50.0Åの膜厚に形成した。比較例1として、安定化ジルコニア膜2の代わりに、窒化シリコン( $n = 2.05$ )を850Åの厚さに形成した光ディスクを作製した。

このようにして作製した光ディスクを、まず60°C-95%RHの雰囲気中に放置したときの変化を調べた。その結果、比較例1の光ディスクでは、200時間上記雰囲気中に放置したところ、光ディスクの径方向に筋状の剥離が発生した。これに対して、本実施例において作製した光ディスクは、上記の環境中に1000時間以上放置しても、剥離やクラックは全然発生しなかった。

次に、膜と基板の接着性を調べるための引き剥がしテストを行った。試験装置の概略の構成を第3図に示す。プラスチック(ポリカーボネート)基板1上に、4層からなる光記録媒体層7を設けた本実施例による光ディスクを用い、その上に接着剤で幅(W)10mmのポリイミド系樹脂よりなるフィルム6を貼り付け、基板1を固定して上記フ

ィルム6を基板1に対して垂直上向きの力(F)によって引き上げる。そして、引き剥がし距離(x)と力(F)の関係を調べた。その結果を第4図(a)、(b)に示す。比較例1(第4図(a))では、フィルム6を引き上げるとパルス的な力がかかるており、これは膜が基板1から剥がれる時に、「力をかけると膜が剥がれる」というサイクルを繰返していることが分かる。これに対して、実施例1の光ディスクでは、2.2kgW/cm程度の力がほぼコンスタントにかかるており、これは接着剤とフィルム6の界面から剥がれることを示しており、基板1と膜および膜同志の接着性が著しく強いことが分かる。最後に、カッターナイフで3mm角の傷を付け、粘着テープを貼り付け、これに力を加えて引き剥がすピールテストを試みた。3mm角の傷を9個設け、その内の剥がれた枚数をカウントした結果、本実施例では9個の内、剥がれたものは1枚もなかった。一方、比較例1では9個の内7~8枚が剥がれてしまい、膜の接着性が著しく劣ることが分かった。本実施例にお

- 23 -

いては基板材料にポリカーボネートを用いた場合を例示したが、この効果は、基板材料に依存せず、その他のいずれのプラスチック製の基板に対しても得られることを確認している。

#### (実施例 2)

本実施例において作製した光ディスクの構造は、第1図に示すごとく、実施例1と同様である。光ディスクの作製において、まずプラスチック製の基板1の表面を、5分間プラズマエッティング処理を施した。なお、プラズマエッティング処理の条件は以下に示すとおりである。

投入RF電力密度: 0.6W/cm<sup>2</sup>

放電ガス: Ar(純度99.999%以上)

放電ガス圧力:  $1 \times 10^{-3}$  Torr

そして、基板1の表面をプラズマエッティング処理した後に、実施例1と同様の手順により、各々の膜を積層して光ディスクを作製した。

次に、このようにして作製した光ディスクの接着性テストを行った。なお、接着性テストに用いた装置の構造の概略を第5図(a)、(b)、(c)

- 24 -

に示す。この接着性テストの手法は、長方形に切出した試験片9の一方を、試験片固定用ねじ10で固定しておき、押上げ板11を回転させることにより、試験片9の他方の端に力を徐々にかけてゆき、その曲げ角(θ)と生じた筋状の剥離12の本数を調べた。その結果を第6図に示す。図において、まず、比較例1において作製した第1層目に窒化シリコン膜を設けた光ディスクは、曲げ角(θ)が6°付近より筋状の剥離12が発生はじめ、θが10°では20本の筋状の剥離が発生した。これに対して、実施例1において作製した第1層目に安定化ジルコニア膜2を設けた本発明の光ディスクは、曲げ角(θ)と発生した筋状の剥離の本数との間の直線で示される勾配が、安定化ジルコニア膜を用いることにより小さくなっている。そして、本実施例において成膜前にプラズマエッティング処理を行った光ディスクは、第6図に示すごとく、筋状の剥離が発生する曲げ角(θ)は、ほぼ上記実施例1と同じであるが、その後さらに曲げ角を上げて

いっても、筋状の剥離の本数の増加の割合が少なく、5分間プラズマエッティング処理を施すことによって、かなり剥離を抑制することができる効果のあることが分かった。このように、プラスチック製の基板上に安定化ジルコニア膜を形成することと、情報記録膜の密着性が改善され、そしてさらに、膜形成前に基板表面をプラズマエッティングすることにより、さらに密着効果を向上させることができた。本実施例においては、基板材料としてポリカーボネートを用いた場合であるが、この効果はプラスチック製の基板全体に見られる効果であることは言うまでもない。

この他、基板表面のプラズマ処理は、基板表面の水や吸着酸素あるいは酸化物層の存在による光ディスク特性の低下を防止することができる効果もある。

#### (実施例 3)

本実施例においては、安定化ジルコニア膜の形成に、ダイナミックミキシング装置を用いて行った場合の一例を示す。作製した光ディスクの断面

構造は、第1図に示す実施例1の場合と同様である。

ポリオレフィン系樹脂よりなる基板1上にダイナミックミキシング装置によって安定化ジルコニア膜2を形成した。その後に、情報記録膜3、塗化シリコン膜4そして金属保護膜5を実施例1と同様の手法および条件にて連続積層し、光ディスクを作製した。

本実施例において、光ディスクの接着性試験は、上述の実施例2において示した装置を用い、曲げ試験法により調べた。その結果を第7図に示す。図において、比較例1は、実施例1における安定化ジルコニア膜2の代わりに塗化シリコン膜を用いた光ディスクである。そして、これらに比べて、本実施例のダイレクトミキシング装置を用いて形成した安定化ジルコニア膜2を下地層として設けた光ディスクは、曲げ角(θ)を30°まで曲げても筋状の剥離が発生せず、非常に強固に接着した膜が形成されていることが分かる。この原因を調べるために、オージェ電子分光法によりテレス

- 27 -

プロファイル [Depth profile (膜の深さ方向の元素分布の測定)] を測定した。その結果を第8図に示す。図において、点線で示す曲線は、通常のスパッタリング法 (例えば、実施例1) により安定化ジルコニア膜2を形成した場合のプロファイルを示す。これと、ダイナミックミキシング法により安定化ジルコニア膜2を形成させた場合を比較すると、本実施例の場合には、実線で示されるごとく、安定化ジルコニアと基板材料との混合層が基板上に形成され、これが安定化ジルコニア膜の接着性の向上に大きく寄与しているものと考えられる。本実施例においては、基板材料としてポリオレフィン樹脂を用いた場合を例に挙げたが、本実施例の効果は樹脂材料の種類によって制約されず、プラスチック基板であれば、いずれの基板に対しても有効に適用することができる。

#### (実施例 4)

本実施例においては、安定化ジルコニア膜の形成と同時に基板表面をイオンミリングした場合の一例である。作製した光ディスクの断面構造は、

- 28 -

第1図に示した実施例1における場合と同様で、第9図に、用いたイオンビームスパッタリング装置の構造の概要を示す。図に示すごとく、ポリスルホン系樹脂よりなる基板1上に、ターゲット19として $ZrO_2 - Y_2O_3$ を用い、イオンビームスパッタリングにより安定化ジルコニア膜2を成膜すると同時に、基板1表面を、ミリングガン17により $Ar$ イオンのビームでミリングをかけて下地層を形成した。その後に、情報記録膜3、塗化シリコン膜4、そして金属保護膜5を実施例1と同様の手法および条件で連続して積層し、光ディスクを作製した。

この光ディスクの接着性試験として、上記実施例2において示した装置を用い、曲げ試験を行った。その結果、上記実施例3の光ディスクと同様に、30°まで曲げても筋状の剥離は発生せず、非常に強固に密着した情報記録膜2が得られた。そして、オージェ電子分光法により基板と安定化ジルコニア膜との界面の状況を調べたところ、基板中に安定化ジルコニアが打込まれていた。この町

打ち効果により、基板1と安定化ジルコニア膜2との密着性が向上したものと考えられる。

(実施例 5)

本実施例において作製した光ディスクの断面構造を第10図に示す。まず、ポリカーボネート樹脂よりなる基板1上に、安定化ジルコニア膜2を100Åの厚さに形成した。その成膜条件は以下に示すとおりである。なお、この膜の屈折率n=2.05であった。

投入RF電力: 4.5W/cm<sup>2</sup>

放電ガス: Ar (純度99.999%以上)

放電ガス圧力:  $1 \times 10^{-3}$  Torr

引き続き、窒化シリコン膜4を、上記と同じ条件でスパッタを行い成膜した。膜厚は750Å、屈折率n=2.05であった。次に、情報記録膜3をスパッタ法により形成した。ターゲットとして、(Gd<sub>0.6</sub>Tb<sub>0.4</sub>)<sub>2.2</sub>Fe<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>Ta<sub>0.1</sub>組成の合金を使用し、放電ガス圧力を $5 \times 10^{-3}$  Torrとした以外は、上記の成膜条件と同じにした。そして再び窒化シリコン膜4を上記と同一条件にて200Åの膜厚に

形成し、最後にAl<sub>2</sub>0<sub>3</sub>-Ti<sub>2</sub>0<sub>5</sub>の金属保護膜5を形成した。膜厚は500Å、スパッタ条件は安定化ジルコニア膜の場合と同一である。

このようにして作製した光ディスクの接着性試験として、60°C-95%RH中に放置した時の剥離の発生の有無、および曲げ試験を行った。ここで、比較例2として、安定化ジルコニア膜2を設けず窒化シリコン膜4のみを850Å (屈折率n=2.05)の膜厚に形成し、それより上層の情報記録膜3、窒化シリコン膜4、金属保護膜5を実施例1と同様の構成とした光ディスクを作製した。まず、60°C-95%RH雰囲気中に放置した場合に、本実施例における光ディスクは、2000時間放置しても剥離の発生はなかった。これに対して、上記比較例2の光ディスクでは上記の雰囲気中で200時間放置後、光ディスクの径方向に筋状の剥離が発生した。次に、これらの光ディスクに対し、曲げ試験を行った。その結果を第11図に示す。図において、比較例2の光ディスクを5°ほど曲げたところで、筋状の剥離が生じ、さらに曲げ角(θ)を大きく

してゆくと筋状の剥離は急激に増加したのに対し、本実施例において作製した光ディスクでは、曲げ角が20°付近から筋状の剥離が生じはじめ、さらに曲げると比較例2よりも、緩やかに筋状の剥離が増大する傾向を示し、接着性が一段と向上していることが分かる。これは、ポリカーボネート基板に限らず、他の種類のプラスチック基板に対しても同様の効果があった。

(実施例 6)

本実施例においては、安定化ジルコニア膜の形成を、窒素含有雰囲気中にて行った場合で、作製した光ディスクの断面構造は実施例1の場合と同様とした。

光ディスクの作製は、ポリエーテル系樹脂製の基板1を用い、その上に安定化ジルコニア膜2をスパッタ法により形成させた。なお、成膜条件は、以下に示すとおりである。

放電ガス: Ar/N<sub>2</sub>=90/10

放電ガス圧力:  $1 \times 10^{-3}$  (Torr)

投入RF電力密度: 4.5 (W/cm<sup>2</sup>)

ターゲット: (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub>

そして、情報記録膜3としてTb<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Nb<sub>0.1</sub>Pt<sub>0.1</sub>合金膜をスパッタリング法により形成した。成膜の条件は、上記実施例1と同様である。引き続き、窒化シリコン膜4および金属保護膜5を実施例1と同様の条件で形成した。

このようにして作製した、光ディスクの接着性テストを上記実施例5と同様に、60°C-95%RH雰囲気中に放置したときの剥離やクラック等の発生を調べる手法および曲げ試験を行った。まず、60°C-95%RH雰囲気中にディスクを放置したときの光ディスクの変形について調べた。そして、実施例1にて作製したArのみでスパッタして形成させた安定化ジルコニア膜を第1層目の膜として用いた光ディスクおよび安定化ジルコニア膜を用い、窒化シリコン膜のみを第1層目の膜として用いた比較例1の光ディスクと比較した。その結果、比較例1の窒化シリコン膜のみを用いた光ディスクは、60°C-95%RH雰囲気中に200時間放

置したところ、光ディスクの径方向に筋状の剥離が生じた。一方、実施例1で示したArのみでスパッタして形成した安定化ジルコニア膜を用いた光ディスクおよび本実施例において作製した光ディスクについては、特に上記各図気中に放置する手法では差異が見られず、剥離もクラックも発生しなかった。また曲げ試験は、上述した第5図に示す装置を用いて行った。その結果を第12図に示す。窒化シリコン膜のみを用いた比較例1の光ディスクにおいては、曲げ角 $\theta = 5^\circ$ で筋状のクラックが発生はじめ、その後、曲げ角 $\theta$ の増加と共に、その数が急激に増大した。これに対し、Arのみでスパッタして形成した安定化ジルコニア膜を有する光ディスクでは、 $20^\circ$ 付近から筋状の剥離が発生はじめ、さらに $\theta$ を大きくしてゆくと窒化シリコンのみを用いた比較例1の光ディスクよりも、緩やかに筋状の剥離が増加した。これに対し、本実施例のディスクでは、実施例1とほぼ同じ曲げ角( $\theta = 22^\circ$ )から筋状の剥離が発生はじめ、さらに曲げ角を増加してゆくと、筋

状の剥離はArのみにより形成した安定化ジルコニア膜の場合よりも、さらに緩やかに増加し、接着性が著しく強固になっていることが分かる。この効果は、基板にポリエーテルを用いた場合のみに限らず、その他のポリカーボネートをはじめとする他のプラスチック製の基板全体にわたって得られることは言うまでもない。

#### 〔発明の効果〕

以上詳細に説明したごとく、本発明の光ディスクは、膜形成において如何なる手法、条件により作製しても、常に内部応力がほぼフリーの極めて安定した安定化ジルコニア膜を、プラスチック製の基板上に形成させることが可能で、光ディスク用基板から情報記録媒体層の剥離をほぼ完全に防止することができ、安価で高性能、かつ信頼性の高い光ディスクが得られる。また、本発明の光ディスクは、その記録などの特性が低下するがほとんどないので、これにより従来信頼性の点で用いることが困難であった各種のプラスチック製の基板を用いることが容易となり、経済性の向上、

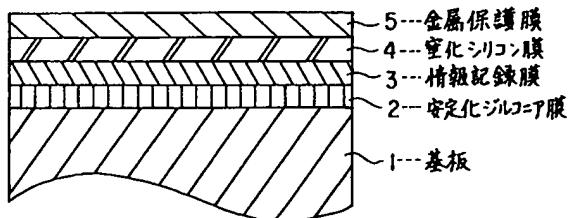
特に低廉な光ディスクを量産することが可能となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

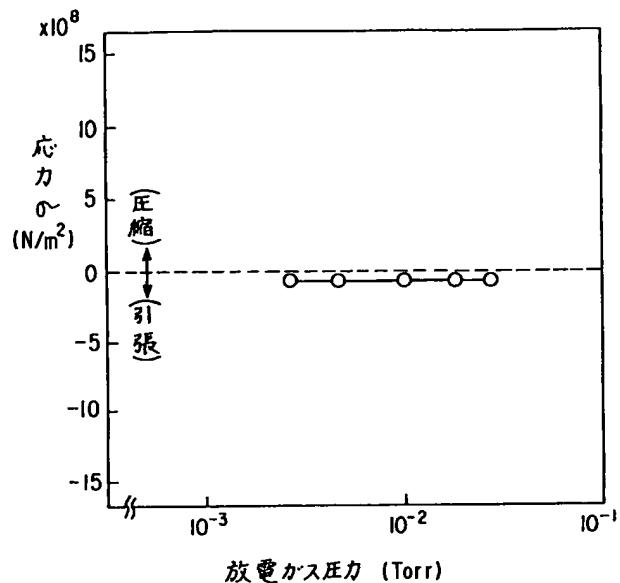
第1図は本発明の実施例1において作製した光ディスクの断面構造を示す模式図、第2図は実施例1における光ディスクの安定化ジルコニア膜の内部応力とスパッタ(放電)ガス圧力との関係を示すグラフ、第3図は実施例で作製した光ディスクの記録媒体層の引き剥がし試験を示す説明図、第4図(a)、(b)は実施例1および比較例1で作製した光ディスクの引き剥がし試験結果を示すグラフ、第5図(a)は実施例で作製した光ディスクの記録媒体層の接着性試験機の構成を示す模式図、第5図(b)は第5図(a)の要部拡大図、第5図(c)は第5図(b)に示す試験片の筋状の剥離状態を示す説明図、第6図は実施例1、2および比較例1の光ディスクの記録媒体層の接着性試験結果を示すグラフ、第7図は実施例1、3および比較例1の光ディスクの記録媒体層の接着性試験結果を示すグラフ、第8図は実施例3で作

製した光ディスクのオージェ電子分光法によるデプスプロファイルを示すグラフ、第9図は実施例4において用いたイオンビームスパッタリング装置の構造の概要を示す模式図、第10図は実施例5において作製した光ディスクの断面構造を示す模式図、第11図は実施例5および比較例2の光ディスクの記録媒体層の接着性試験結果を示すグラフ、第12図は実施例1、6および比較例1の光ディスクの記録媒体層の接着性試験結果を示すグラフである。

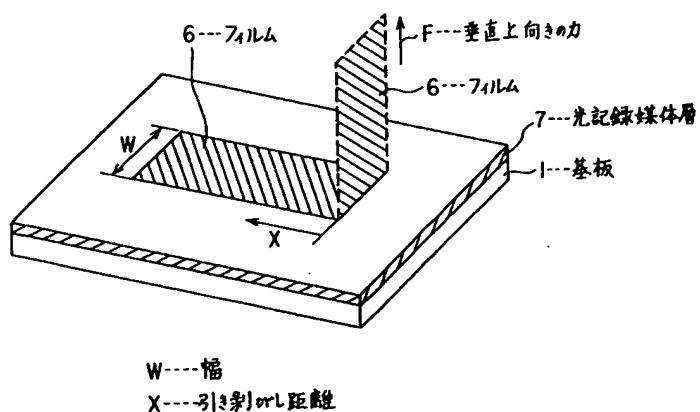
1…基板	2…安定化ジルコニア膜
3…情報記録膜	4…窒化シリコン膜
5…金属保護膜	6…フィルム
7…光記録媒体層	9…試験片
10…試験片固定用ねじ	11…押し上げ板
12…筋状剥離	13…マイクロメータ
14…抑えガラス	15…スライドガラス
16…膜面	17…ミリングガン
18…スパッタガン	
19…ターゲット( $ZrO_3 - Y_2O_3$ )	



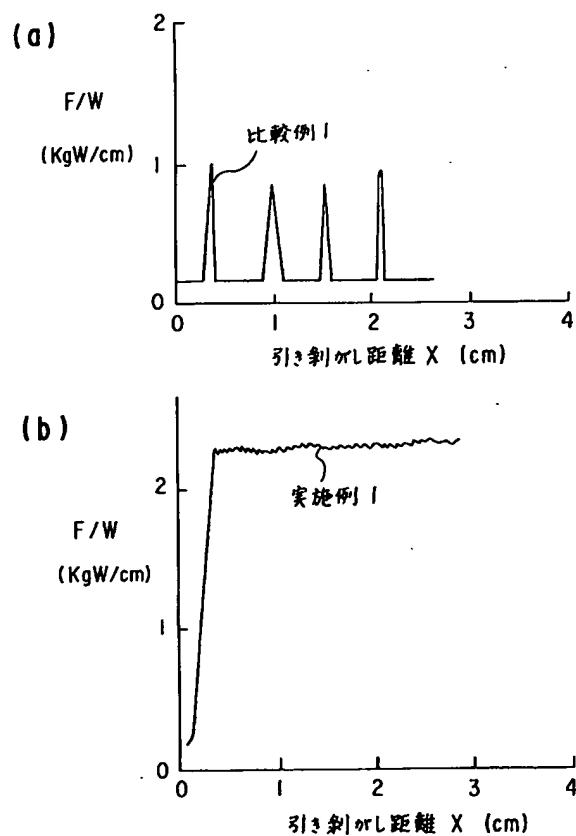
第1図



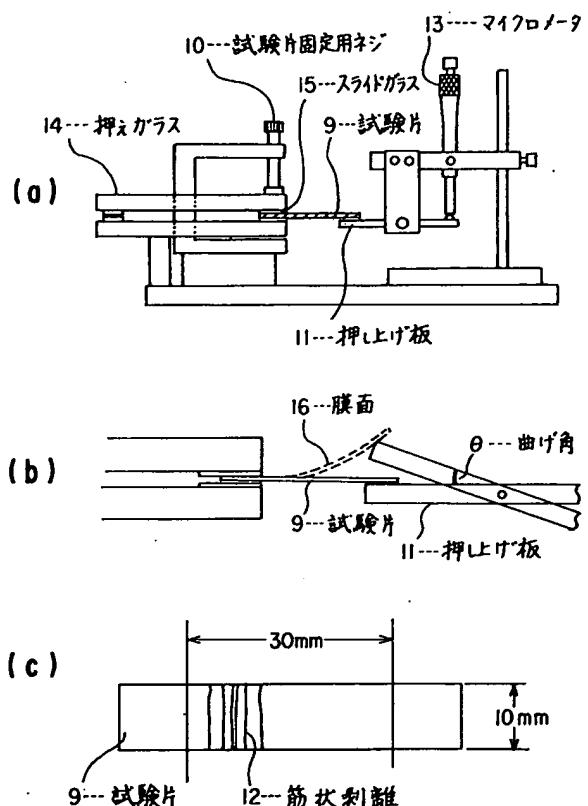
第2図



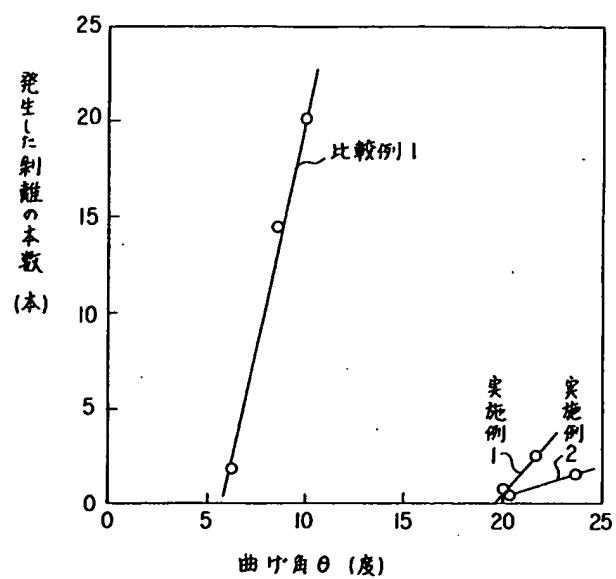
第3図



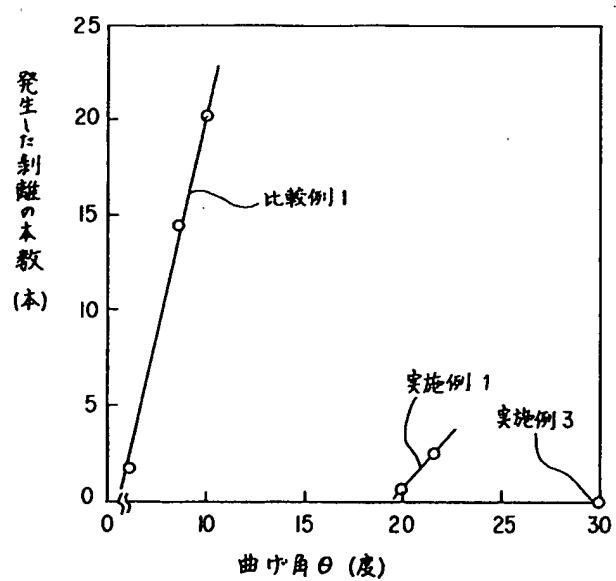
第4図



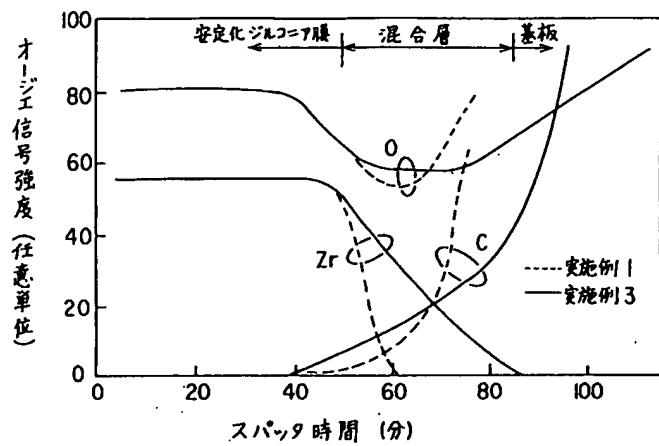
第5図



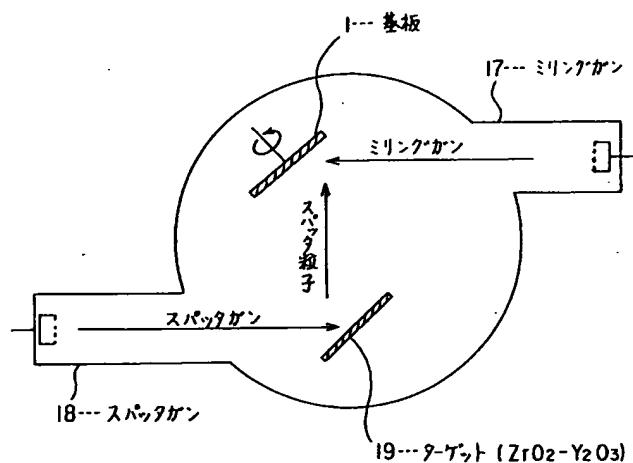
第 6 図



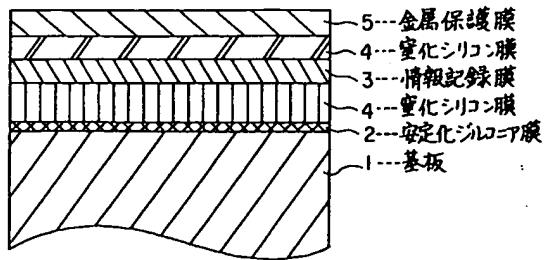
第 7 図



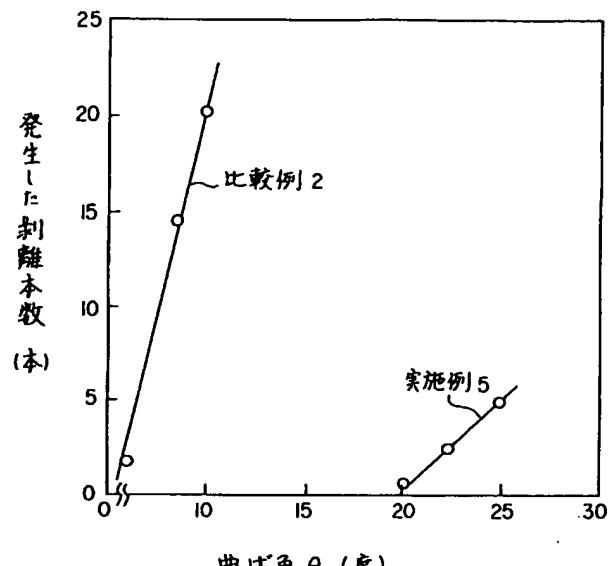
第 8 図



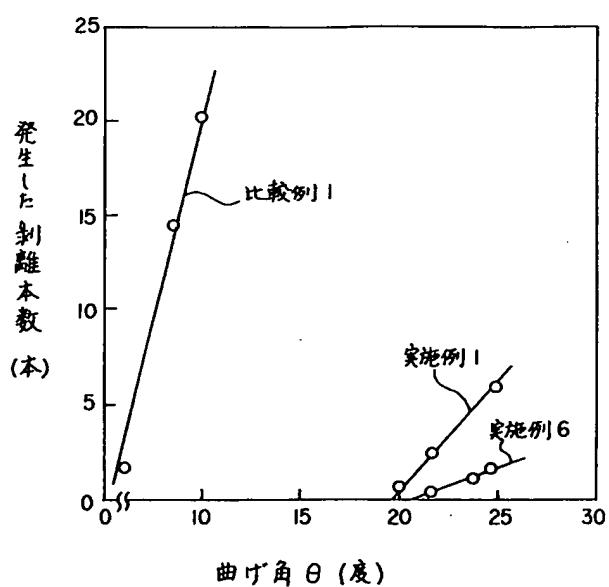
第 9 図



第10図



第11図



第12図